

09/913625
518 Rec'd PTO 16 AUG 2001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re US Appln of: OKADA et al

Corresponding to: PCT/JP00/02056

For: HYDROGEN STORAGE METAL ALLOY AND PRODUCTION THEREOF

VERIFICATION OF TRANSLATIONAssistant Commissioner of Patents & Trademarks
Washington, DC 20231

Dear Sir:

The undersigned hereby certifies that I am conversant in both Japanese and English languages, that I have prepared the attached English translation of the above identified Japanese text PCT Application, and that the English translation of the above identified Japanese text PCT Application.

I further declare that all statements made of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 USC § 1001, and that such false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing therefrom.

Date Aug. 2nd, 2001Signature Hideo ShimizuTyped Name SHIMIZU HideoAddress 3-19-16, Nishiogichai, Shinjuku-ku, Tokyo 161-0031

THIS PAGE BLANK (USPTO)

30.03.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/2056

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

PCT

4
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月17日

09/913625

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第359899号

出 願 人
Applicant(s):

株式会社 東北テクノアーチ
岡田 益男

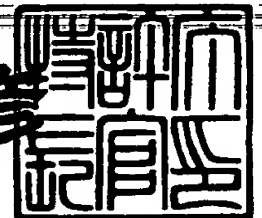
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3032702

【書類名】 特許願
 【整理番号】 11119TA
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C22C 1/00
 C22C 27/06

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区八木山南 3 丁目 9 の 6

【氏名】 岡田 益男

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 3 の 6 の 1 7 佐藤方

【氏名】 栗岩 貴寛

【特許出願人】

【識別番号】 899000035

【氏名又は名称】 株式会社 東北テクノアーチ

【特許出願人】

【識別番号】 593226906

【氏名又は名称】 岡田 益男

【代理人】

【識別番号】 100098729

【弁理士】

【氏名又は名称】 重信 和男

【選任した代理人】

【識別番号】 100099357

【弁理士】

【氏名又は名称】 日高 一樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046422

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素吸蔵合金及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記 M が V 元素であり、且つ $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(at\%) \leq 10$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 2】 前記合金中に含まれるの V 元素の原子% (at%) が、 $6 \pm 2 at\%$ の範囲である請求項 1 に記載の水素吸蔵合金。

【請求項 3】 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記 M が Mo 元素または W 元素の少なくとも一方の元素であり、且つ $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(at\%) < 5$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 4】 前記合金中の Mo 元素および/または W 元素の原子% が、 $3 \pm 1.5 at\%$ の範囲である請求項 3 に記載の水素吸蔵合金。

【請求項 5】 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_{(b-c)}M_c$ 、但し $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(at\%) \leq 10$ 、 $0 \leq c(at\%) < 5$ の組成式で表され、前記 M が Mo 元素または W 元素の少なくとも一方の元素であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 6】 前記合金中に Cr 原子半径より大きく、Ti の原子半径よりも小さい元素 X を、その原子% 濃度 d (at%) が $0 \leq d(at\%) \leq 20$ の範囲にて含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水素吸蔵合金。

【請求項 7】 前記元素 X が、Al, Ge, Ga, Si, Au 及び Pt から選ばれた少なくとも 1 種類以上の元素である請求項 6 に記載の水素吸蔵合金。

【請求項 8】 前記合金中に、Nb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及び Si から選ばれた少なくとも 1 種類以上の元素 T を、その原子% 濃度 e (at%) が $0 \leq e(at\%) \leq 10$ の範囲にて含有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水素吸蔵合金

【請求項 9】 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金の製造方法であって、所定の元素比率とされた合金を溶融して均一化する溶融工程と、該均一化された合金をその合金の溶融点直下領域の温度において所定時間保持する熱処理工程と、該熱処理後の合金を急冷する急冷工程、から成ることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 10】 前記溶融工程において、溶融と凝固とを所定回数繰り返し実施する請求項 9 に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 11】 前記熱処理工程の所定時間が、1 分～100 時間の範囲とされている請求項 9 または 10 に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 12】 前記得られる水素吸蔵合金の元素比率が、前記請求項 1～8 のいずれかに記載されたものである請求項 9～11 のいずれかに記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素の吸蔵と放出とを実施可能な水素吸蔵合金、特に、理論的に高容量である BCC 系水素吸蔵合金に関し、特に実用的な圧力域と温度範囲において優れた水素吸放出量を示すとともに、単位重量当りにおける高水素吸蔵量並びに比較的安価に製造できる等の高い実用性を有する水素吸蔵合金並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、石油等の化石燃料の使用量が増加することに伴い増大する NO_x (窒素酸化物) による酸性雨や、また同様に増大する CO_2 による地球温暖化が懸念されており、これらの環境破壊が深刻な問題となってきたことから、地球に優しい各種クリーンエネルギーの開発・実用化が大きな関心を集めている。この新エネルギー開発の一環として水素エネルギーの実用化が挙げられる。水素は地球上に無尽蔵に存在する水の構成元素であって、さまざまな一次エネルギーを用い

て作り出すことが可能であるばかりか、燃焼生成物が水だけであるために環境破壊の心配がなく、従来の石油に変わる流体エネルギーとして使用が可能である。また電力と異なり貯蔵が比較的容易であるなど優れた特性を有している。

【0003】

このため近年においては、これら水素の貯蔵および輸送媒体として水素吸蔵合金の検討が活発に実施され、その実用化が期待されている。これら水素吸蔵合金とは、適当な条件で水素を吸収、放出できる金属・合金のことであり、この合金を用いる事により、従来の水素ボンベと比較して低い圧力でしかも高密度に水素を貯蔵することが可能であり、その体積密度は液体水素あるいは固体水素とほぼ同等かそれ以上である。

【0004】

これら水素吸蔵合金としては、 LaNi_5 などの AB_5 型合金あるいは TiMn_2 などの AB_2 型合金が実用化されているが、その水素吸蔵量は充分なものではなく、近年においては例えば特開平 10-110225 号公報にて提案されているように、水素吸蔵サイト数が多く、合金の単位重量当りにおいて吸蔵できる水素量が $\text{H}/\text{M}=2$ 程度 (H : 吸蔵水素原子、 M : 合金構成元素、原子量 50 程度 V などの場合約 4.0 wt %) と極めて大きいことから体心立方構造 (以後「 BCC 型」と呼称する) を有する金属、例えば V , Nb , Ta や、これら BCC 型を有する合金、例えば TiCrV 系等が多く検討されてきている。

【0005】

この Ti と Cr とを用いた合金においては、特開平 10-110225 号公報において示唆されているように、 Ti と Cr だけの合金では、水素の吸蔵並びに放出を実用的な温度および圧力にて実施可能となる混合比率 (Ti の原子比率が $5 < \text{Ti} (\text{at}\%) < 60$) とすると、図 2 の $\text{Ti}-\text{Cr}$ 2 元系状態図からも解るよう

に、合金の融点と C14 型結晶構造が生成する温度との間にある BCC 型が生成する温度領域の幅が、ごく小さなものとなることから、合金中に BCC 型とは異なる別の C14 型結晶構造の相が重量分率で 90% 以上形成され、これら BCC 型を得ることが非常に困難であるため、これら Ti と Cr との双方に対して高い BCC 型の形成能を有する元素として V を加え、より安定的かつ低温にて BCC

型の構造を得られるようにしたものが前記TiCrV系合金であり、これらVの量としては、少なくとも10%以上でなければ、熱処理をしてもBCC型が主相になるのが難しく、良好な水素吸蔵特性が得られないと報告されている。

【0006】

また、特開平7-252560号公報においては、Ti-Cr系を基本にTi($100-x-y-z$)Cr_xA_yB_z、AがV, Nb, Mo, Ta, Wの1種とBはZr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの2種以上からなる五元素以上の組成から構成される結晶構造がBCC型の合金が開示されており、該公報においては前記BCC型を得るには、前記五元素以上の組み合わせが必要とされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記合金に加えられるVは、Ti並びにCrとほぼ同様の分子量を有することから、その添加量を多くしても得られる合金の単位重量当りの水素吸蔵量は大きく低下しないものの、非常に高価、特にこれら合金に使用する高純度(99.99%)のものは著しく高価となってしまう、得られる合金の価格も、非常に高価となってしまうと同一量の水素を吸蔵するための合金コストが上昇してしまうという問題があった。

【0008】

このため、高価なVを使用しない安価な合金として、このVと同様にTiとCrとの双方に対して高いBCC型の形成能を有する元素としてMo元素やW元素を使用したMo-Ti-Cr、W-Ti-Cr系合金が提案されている。しかし、これらMo元素やW元素においても、特開平10-121180号公報にて示唆されているように、Mo元素および/またはW元素が0at%では熱処理を施しても合金がBCC型化されないとともに、その添加量が少ないと前記Vと同様にBC

C型が主相として得られず、良好な水素吸放出特性が発現しないと報告されてお

り、該Mo元素やW元素の添加量を増大させると、その原子量が大きいために、合金の単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を招いてしまい、これら水素貯蔵合金を燃料電池などの水素ガス貯蔵タンクやニッケル水素電池として自動車や自転車等のエネルギー減として使用した場合に、必要とされる電力や水素供給能力を得

ようとする、その重量が増大してしまうという問題があった。

【0009】

よって、本発明は上記した問題点に着目してなされたもので、高価なVや、単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を招くMo元素やW元素の含有量を皆無または極力少なくしても前記BCC型を主相とする合金を得ることができ、コストと単位重量当たりの水素吸蔵量に優れた高い実用性を有する水素吸蔵合金並びにその製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記した問題を解決するために、本発明の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記MがV元素であり、且つ $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(at\%) \leq 10$ であることを特徴としている。

この特徴によれば、Vの含有量を10at%以下または0とすることで、必要とされる高価なVの量を低減または皆無とすることができ、得られる水素吸蔵合金を安価なものとすることができる。但し、前記水素吸蔵合金の特性に大きな影響を与えない範囲での他元素の添加は任意とされる。

【0011】

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中に含まれるのV元素の原子%(at%)が、 $6 \pm 2 at\%$ の範囲であることが好ましい。

このようにすれば、前記10at%以下のVの含有領域において、単位重量当りのより高い水素吸蔵量を得ることができる。

【0012】

本発明の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記MがMo元素またはW元素の少なくとも一方の元素であり、且つ $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(at\%) < 5$ であることを特徴としている。

この特徴によれば、Mo元素またはW元素の含有量を5at%未満または0とすることで、得られる合金の重量増加に伴う単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を

最小限に抑えるかまたはこれら低下を皆無とすることができ、かつ、これら合金中に高価なVを含まないことから、安価にて水素吸蔵合金を得ることもできる。但し、前記水素吸蔵合金の特性に大きな影響を与えない範囲での他元素の添加は任意とされる。

【0013】

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中のMo元素および／またはW元素の原子％が、 $3 \pm 1.5 \text{ at\%}$ の範囲であることが好ましい。

このようにすれば、前記5at%未満のMo元素および／またはW元素の含有領域において、単位重量当りのより高い水素吸蔵量を得ることができる。

【0014】

本発明の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $\text{Ti}_{(100-a-0.4b)}\text{Cr}_{(a-0.6b)}\text{V}_{(b-c)}\text{Mc}$ 、但し $20 \leq a(\text{at\%}) \leq 80$ 、 $0 < b(\text{at\%}) < 10$ 、 $0 < c(\text{at\%}) < 5$ の組成式で表され、前記MがMo元素またはW元素の少なくとも一方の元素であることを特徴としている。

この特徴によれば、高価なVの含有量の一部を、Vと同様にTi並びにCrと高いBCC型形成能を有するMo元素またはW元素の少なくとも一方の元素にて置換することで、比較的安価で、且つMo元素またはW元素を含有することに伴う単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を、比較的軽微なものに留めることができることから、これらコストと単位重量当たりの水素吸蔵量においてバランスのとれた高い実用性を有する水素吸蔵合金を得ることができる。但し、前記水素吸蔵合金の特性に大きな影響を与えない範囲での他元素の添加は任意とされる。

【0015】

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中にCr原子半径より大きく、Tiの原子半径よりも小さい元素Xを、その原子％濃度 $d(\text{at\%})$ が $0 \leq d(\text{at\%}) \leq 20$ の範囲にて含有することが好ましい。

このようにすれば、前記Cr原子半径より大きくTiの原子半径よりも小さい元素Xを混入することで、C14（ラーベス）構造相の形成が阻害され、前記C14（ラーベス）構造相に代えてBCC型構造相の形成温度領域が拡大するよう

になることから、Ti および Cr 双方と高い BCC 型形成能を有する V や Mo 元素や W 元素の含有量が少なくても、安定的に BCC 型構造相を有する水素吸蔵合金を得ることができる。

【0016】

本発明の水素吸蔵合金は、前記元素 X が、Al, Ge, Ga, Si, Au 及び Pt から選ばれた少なくとも 1 種類以上の元素であることが好ましい。

このようにすれば、Ti および Cr との合金形成能にも優れることから、前記元素 X として好適である。

【0017】

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中に、Nb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及び Si から選ばれた少なくとも 1 種類以上の元素 T を、その原子%濃度 $e(\text{at}\%)$ が $0 \leq e(\text{at}\%) \leq 10$ の範囲にて含有することが好ましい。

このようにすれば、これら元素 T を用いることにより、得られる水素吸蔵合金の水素の吸蔵や放出がなされるプラトー圧を適宜に調整することが可能となる。

【0018】

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金の製造方法であって、所定の元素比率とされた合金を溶融して均一化する溶融工程と、該均一化された合金をその合金の溶融点直下領域の温度において所定時間保持する熱処理工程と、該熱処理後の合金を急冷する急冷工程、から成ることを特徴としている。

この特徴によれば、従来においては困難とされていた Ti および Cr の 2 元素合金や、V や Mo 元素や W 元素の含有量が少ない組成を有する合金においても、BCC 型相を主相とする水素吸蔵合金を得ることが可能となる。

【0019】

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、前記溶融工程において、溶融と凝固とを所定回数繰り返し実施することが好ましい。

このようにすれば、溶融と凝固とを繰り返し実施することで、合金の均一性が向上し、より高い割合にて BCC 型構造相を得ることができるばかりか、スピノ

ーダル分解組成の発現を極力抑えることもできる。

【0020】

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、前記熱処理工程の所定時間が、1分～100時間の範囲とされていることが好ましい。

このようにすれば、熱処理工程の時間が1分以下だと十分なBCC型構造相の形成が得られず、100時間以上とすると長時間の加熱に伴い処理コストが上昇してしまうことから、処理コストの上昇を適宜に抑えつつ、良好なBCC型構造相の形成を得ることができる。

【0021】

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、前記得られる水素吸蔵合金の元素比率が、前記請求項1～8のいずれかに記載されたものであることが好ましい。

このようにすれば、前記請求項1～8に記載された実用性の高い組成を有する各合金を、安定的にBCC型構造を主相とした合金とすることができる。

【0022】

次いで、本発明の水素吸蔵合金における組成の限定理由を説明する。図2に本発明に関連するTi-Cr二元系状態図を示す。図から判るとおり1643K（1370℃）以上ではTiとCrは全組成範囲でBCC型相が存在する。Tiの原子半径（0.147nm）はCrの原子半径（0.130nm）より大きいので、合金中のTi含有量を増し、Cr含有量を減じればBCC型相の格子定数が大きくなり、プラトー圧が低下する。水素吸蔵合金のプラトー圧は合金作動温度により変化するがTiとCrの比を変化させることにより目的とする作動温度に適切なTi/Cr比を選択すれば良く、後述する実施例では出発組成を40℃（313K）において適当なプラトー圧を有するようにTi₄₀Cr₆₀程度としたが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら水素吸蔵合金のプラトー圧は合金作動温度により変化するとともに、

Ti-Cr系あるいはTi-Cr-Vを初めとするTi-Cr-M系水素吸蔵

合金の場合においては、TiとCrの比を変化させることにより合金のプラトー圧の制御は可能であり、Cr含有量aが80at%を超えるとプラトー圧が著しく上昇し、逆に20at%未満ではプラトー圧は著しく低くなり実用性に乏しくなることから、 $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ の範囲で目的とする作動温度に適切なTi/Cr比を選択す

れば良い。

【0023】

また、これらTi-Cr二元系合金へのV添加は前述のように、BCC型の形成を容易とすることから有効であるものの、Vの過度の添加は図5に示すように水素吸蔵特性の低下を招いてしまい、Vの含有量が約10at%より高いと、これら高価なVを添加する意味がなくなってしまうことから、基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_b$ 、bの範囲が $0 \leq b(at\%) \leq 10$ と導かれる。更に、これら基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_b$ の組成を有する合金に、プラトー圧を調整するための置換元素Tを添加する事が有効であり、これらTとしてはNb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及びSiから選ばれた少なくとも1種類以上の元素であり、置換量は $0 \leq c(at\%) \leq 10$ である。

【0024】

また、Mo元素またはW元素も前述のようにTi-Cr二元系合金に対して強いBCC型形成能を有し、Ti-Cr二元系合金へのMo元素あるいはW元素の添加はBCC型形成を容易とすることから有効であるものの、これらMo元素またはW元素は比較的原子量が大きな重い元素であるため、これらMo元素および/またはW元素の過度の添加は、得られる水吸蔵合金の比重が大きくなってしまい、図9および図10に示すように、その含有量が約5at%を超えると、最大に達した吸蔵特性が著しい低下を招いてしまう。そこで基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ 、aの範囲が $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、bの範囲が $0 \leq b(at\%) < 5$ と導かれ、MはMo元素、W元素から選ばれた少なくとも一方の元素を意味する。尚、これら得られる合金に、前述と同様にプラトー圧を調整する目的で置換元素Tを用いる事が有効であり、これらTとしてはNb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及びSiから選ばれた少なくとも1種類以上の元素であり、置換量は $0 \leq c(at\%) \leq 10$ である。

【0025】

また、V元素は前述のようにTiやCrとほぼ同等の原子量を有し、高価では

あるもののその置換量を多くしても、合金の分子量の増加は少なく、その為に単位重量当りの水素吸蔵量はあまり低下しない利点がある。一方、Mo元素あるいはW元素はTi-Cr二元系合金に対して強いBCC型形成能を有する事から、Ti-Cr二元系合金へのMo元素および／またはW元素の添加は、得られる合金におけるBCC型形成を容易とすることから有効であるものの、その原子量が大きく重い元素のため、Mo元素やW元素の過度の添加は吸蔵特性の低下を招いてしまう。そこで両者の利点を生かし、高価であるV元素の一部をMo元素および／またはW元素に置換した組成である、基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_{(b-c)}M_c$ 、但し $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ 、 $0 \leq c(\text{at}\%) < 5$ 、MはMo元素またはW元素の少なくとも一方の元素である組成が考えられ、この組成はコスト並びに水素吸蔵量とBCC型形成能において高い実用性を有する。また、この組成にも前述のようにプラト圧を調整する目的で置換元素T；Nb，Ta，Mn，Fe，Al，B，C，Co，Cu，Ga，Ge，Ln（各種ランタノイド系金属）、N，Ni，P、及びSiから選ばれた少なくとも1種類以上の元素を用いる事が有効である。

【0026】

また、これらV元素やMo元素あるいはW元素の含有量が少ない組成の合金は、従来において指摘されているようにBCC型構造を得にくく、その理由としては、Ti-Cr二元系合金の状態図（図2）に示すように、水素吸蔵合金の動作する温度並びに圧力が実用的な範囲となるTi-Crの混合比率、つまりCrの含有量が20～80at%において、BCC型構造が得られる温度領域が狭いことに起因している。しかしながら、前記状態図（図2）に見られるように、例えばCr量を60at%から徐々に低減すれば（Ti量を40at%から徐々に増大と同議）、BCC型構造が得られる温度領域が広がるようになる。このことは、ラーベ

ス相はA₂B₂型の組成で表され、これらの組成において理想的な幾何学的構造を

とるためには、A、B両原子の原子半径比($r_A : r_B$)は約1.225 : 1である必要があるのに対し、本発明に使用されているTiの原子半径 : Crの原子半径は1.13 : 1であって、前記の理想値から離れており、理想的なラーベス相構造を形成するのには不向きであるため、Tiの量が増大することにより、Bサイトに見かけ

上Tiがより多く侵入したことになり、その結果AサイトとBサイトの原子半径比が縮まった形となって、ラーベス相の形成が阻害されることに起因しているものと考えられる。

【0027】

そこで、この概念を更に発展させればAサイトよりも原子半径が小さく、Bサイトより原子半径の大きな元素を添加して置換を行った場合、Aサイトに置換元素が進入してもラーベス相形成を阻害し、Bサイトを置換しても同様にラーベス相形成を阻害する。即ち、前記のV元素やMo元素あるいはW元素と同様に得られる合金中におけるBCC型形成を容易とすることが可能となることが考えられ、これらAサイト(Ti)よりも原子半径が小さく、Bサイト(Cr)より原子半径の大きな元素Xを合金に添加することで、BCC型が得られる温度領域が拡大して、より安定してBCC型構造を有する水素吸蔵合金を得ることができるようになる。

【0028】

これらこれらaサイト(Ti)よりも原子半径が小さく、Bサイト(Cr)より原子半径の大きな元素Xとしては、Tiの原子半径が0.147nm、Crの原子半径が0.130nmであることから、例えばAl(0.143nm)、Si(0.132nm)、Ga(0.141nm)、Ge(0.137nm)、Au(0.146nm)あるいはPt(0.139nm)から選ばれた少なくとも1種類以上の元素を用いることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、本発明者らによる実験に基づき、本発明の水素吸蔵合金並びにその製造方法を具体的に説明する。

【0030】

まず、図1は、本発明の水素吸蔵合金の製造方法の好適な実施形態を示すフロー図であり、以下に示す本発明者らによる実験に使用された水素吸蔵合金の製造において使用されている。

【0031】

この水素吸蔵合金の製造方法は、まず得たい水素吸蔵合金を構成する各金属、

例えば $Ti_{37.5}Cr_{60}V_{2.5}$ を製造したい場合には、 Ti と Cr と V とを組成比率に該当する量を、得られるインゴットの重量が 12.5g となるように秤量する。

【0032】

これら秤量された各金属はアーク溶解装置（図示せず）に投入され、約 40kPa のアルゴン雰囲気中で溶融・攪拌 \leftrightarrow 凝固を所定回数（実験においては構成元素の数によってもことなるが、およそ 4～5 回）を繰り返し丹念に実施して均質性を高め、これら均質化されたインゴットをその溶融点直下の温度領域に所定時間保持して熱処理を実施した。

【0033】

これら熱処理の処理温度としては、前記図 2 の状態図に示すように、得ようとする組成の合金が有する溶融温度の直下領域に BCC 型となる温度領域が存在することから、これら BCC 型となる溶融温度直下の温度領域において処理すれば良く、例えば前記の Cr 元素を約 60at% 含む組成の場合には、1400℃程度の温度に保持して熱処理を実施すれば良いが、これら熱処理の温度は得ようとする合金の組成に基づき、該合金が BCC 型となる溶融温度直下の温度領域の中から適宜に選択すれば良い。但し、これら BCC 型となる溶融温度直下の温度領域の中でも、その温度が低い（約 1000℃以下）と熱処理時間が長くなってしまうし、温度が高いと熱処理時間は短くて済むが加熱コストが増大するから、これら観点を検討して熱処理温度を選択すれば良い。

【0034】

また、これら熱処理を実施する時間としては、これら短すぎると十分な BCC 型構造相の形成が得られず、これが長すぎると長時間の加熱に伴い処理コストが上昇してしまうことから、熱処理の温度に基づき適宜に選択すれば良いが、好ま

しくは 1 分～1.0 時間の範囲、より好ましくは 1.0 分～2.4 時間の範囲とすれば良く、本例では 1～2 時間としている。

【0035】

尚、本例では、合金を成形することなくインゴットを溶融した後にそのまま前記熱処理を実施しており、このようにすることは、冷却された合金を再度加熱す

る必要がなく、効率良く B C C 型構造相を有する合金を得ることが可能となることから好ましいが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば溶融した合金をストリップキャスティング法、片ロール法、アトマイズ法などの方法により板状やリボン状または粉状に一度成形した後、これら一度冷却されて B C C 型相 + ラーベス相またはラーベス相のみの合金を前記した熱処理を実施して B C C 型構造相が主相となるようにしても良い。

【 0 0 3 6 】

これら合金中において B C C 型構造相が主相となるように熱処理された合金（インゴット）は、氷水中に投入されることで急冷されて、前記 B C C 型構造相を保持したままの合金とされる。

【 0 0 3 7 】

尚、本例では、前記の急冷を氷水中への投入にて実施しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら冷却の方法は任意とされるが、これら冷却速度により合金中の B C C 型構造相の体積比が変化し、該冷却速度が遅いと B C C 型構造相の体積比が低下することから、好ましくは 100K/sec 以上の冷却速度にて急冷することが望ましい。

【 0 0 3 8 】

尚、本発明の合金はスピノーダル分解が起こり易い組成であるが、スピノーダル分解組織は水素吸蔵特性を劣化させる原因となるので、不可避免的に形成される限度で許容されるものとした。

【 0 0 3 9 】

以下、これら前記した製造方法により、B C C 型構造相が主相として得られているかを各組成において検証するとともに、前記した組成の限定理由の論拠となる実験結果を示す。

【 0 0 4 0 】

図 3 に $V_{x}Ti_{37.5}Cr_{62.5-x}$ 合金を 1400℃ で 1 時間熱処理した場合の X 線回折図を示す。図 3 より、前述のように従来において困難とされていた V が 2.5 at % においても、B C C 型が主相であり、V が 5 at % と 7.5 at % とした合金においては B C C 型の単相となっていることが解る。

【 0 0 4 1 】

これら図 3 に示した各合金が B C C 型構造を有することは、図 4 に示す水素吸蔵特性にも反映されている。つまり、B C C 型の単相である V 元素量が 5 at%、7.5 at% 含有した合金は、従来の V 元素量が 1 0 at% 以上の合金とほぼ同等またはそれ以上の約 2.8 wt% の水素を吸蔵・放出することが判り、更には、V 元素量が 2.5 at% の合金であっても、従来の V 元素量が 1 0 at% 以上の合金とほぼ同等の 2.6 wt% 程度の水素を吸蔵・放出することが解る。

【 0 0 4 2 】

これは T i - C r 二元系合金に V を添加することにより、B C C 型相の体積比が増大し、T i - C r 2 元系合金よりさらに水素吸蔵量が増加している。すなわち、V 元素は B C C 型を形成する傾向の強い元素であり、T i - C r 2 元系合金において B C C 型相が有する優れた水素吸蔵特性を引き出すには、有効な元素であることが判り、これら T i - C r - V 合金における V 元素の添加量が及ぼす水素吸蔵特性への影響を検討した結果を図 5 に示す。

【 0 0 4 3 】

図 5 に示す結果は、意外なものであり、従来において好ましいとされていた V 元素の添加量を 1 0 at% 以上とすると、確かに添加する V 元素の量が増加することにより得ようとする合金の B C C 型相の形成能が向上し、安定して B C C 型相を有する合金が得られるものの、単位重量当りの水素吸蔵量は、V 元素を加えない T i - C r 二元系合金単体のものと同等またはそれ以下となってしまう結果であって、これら単位重量当りの水素吸蔵量としては、従来の認識とは逆に V 元素の添加量が 1 0 at% 以下、特に 6 ± 2 at% において最大に達することが解る。よって、V 元素の添加量をこの領域とすることにより、不必要に高価な V 元素を添加して得られる合金の価格が上昇してしまうことを抑えることができるばかりか、その単位重量当りの水素吸蔵量も増大させることが可能であることが解る。

【 0 0 4 4 】

次いで、T i - C r 合金に対して強い B C C 型形成能を有するが、その原子量が大きく重い元素のため、M o 元素や W 元素の添加量が大いくと十分な特性を発現しない等の前述した課題がある T i - C r - M o (W) 系水素吸蔵合金に対しても

、前記した製造方法より、Mo元素およびW元素の含有量の検討を実施した結果を以下に示す。

【0045】

図6に $Ti_{40}Cr_{57.5}Mo_{2.5}$ 及び $Ti_{40}Cr_{57.5}W_{2.5}$ 熱処理後のX線回折図を示す。この図6に示したX線回折図より、Mo元素においては、その添加量が2.5at%と少ないにもかかわらず、ほぼBCC型単相であることが判る。また、W元素においてもラーベス相が若干存在するものの、主相としてBCC型相が得られている。

【0046】

また、図7に $Ti_{40}Cr_{57.5}Mo_{2.5}$ 熱処理合金の水素吸蔵特性を示すが、その吸蔵量は約2.9wt%程度と本来Ti-Cr二元系BCC型相が有すると考えられる限界性能である3wt%に近い値を引き出した。

【0047】

これら結果より、Mo元素の方がVよりも少量の添加でもほぼBCC型単相が得られることが判り、即ち先のTi-Cr-V合金に比較し添加成分量を減じることが可能であったため良特性が得られたと考えられる。

【0048】

また、図8に $Ti_{40}Cr_{57.5}W_{2.5}$ 熱処理合金の水素吸蔵特性を示す。前記Mo元素と同様にW元素置換合金もほぼBCC型単相となり、水素吸蔵量も約2.7wt%以上に達する。W元素は原子量が大い為水素吸蔵量はMo元素やVに比較し、同じ添加量であれば、わずかながら最大水素吸蔵量は減少する。

【0049】

これらTi-Cr-MoおよびTi-Cr-W熱処理合金におけるMo元素またはW元素添加量の水素吸蔵特性に及ぼす影響を図9および図10に示す。添加元素がMoである場合には、少量のMo元素添加で水素吸蔵量は増加し、 3 ± 1.5 at%程度で最大となり、従来において好適とされている5at%以上の領域では、逆に水素吸蔵量は漸減し、10at%以上の添加を行うとMo元素を添加しないTi-Crの熱処理合金よりも水素吸蔵量が低下してしまうことが解る。また、添加元素がW元素である場合でも、前記Mo元素と同様の傾向が見られ、少量のW

元素添加で水素吸蔵量は増加し、 $3 \pm 1.5 \text{ at\%}$ 程度で最大となり、従来において好適とされている 5 at\% 以上の領域では、逆に水素吸蔵量は漸減し、 6 at\% 以上の添加を行うとW元素を添加しないTi-Crの熱処理合金よりも水素吸蔵量が低下してしまうことが解る。

【 0 0 5 0 】

すなわち、これらMo元素やW元素を微量添加することはTi-Cr 2元系合金に出現するBCC型相の体積比を増加させる効果を求めたものである。Mo元素およびW元素はTi-Cr合金へのBCC型形成傾向の強さを比較するとVよりも少量の添加でもBCC型相の体積比を増大化できる傾向にあることが解り、その添加量が多すぎると逆に単位重量当りの水素吸蔵量が低下してしまうことが解る。尚、前記にては添加の効果を明確化するために、Mo元素およびW元素とを単独で添加しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、これらMo元素およびW元素とを併用して添加するようにしても良く、この場合の添加量としても、Mo元素およびW元素の総添加量が 5 at\% 未満となるようにすれば良い。

【 0 0 5 1 】

以上のように、V元素はTiやCrとほぼ同等の原子量を有し、高価ではあるものの置換量を多くしても、合金の分子量の変化（増加）は少なく、その為に水素吸蔵量はあまり低下しない利点がある。従って、大量の合金を溶解し、急冷して、必要があれば熱処理を施して、高容量なBCC型単相合金を得る為にはこれらV元素と、前記したMo元素やW元素等の複合添加も効果があると考えられ、従来においてBCC型相が得られ難いとされた前述の低V含有Ti-Cr-V合金に対し一部Mo元素へ置き換えた場合の効果を検証する。

【 0 0 5 2 】

図11に $\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{60}\text{V}_{2.5}$ 及び $\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{60}\text{Mo}_{1.25}\text{V}_{1.25}$ の熱処理後のX線回折図を示す。 $\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{60}\text{V}_{2.5}$ の熱処理合金は図11（図3の $X=2.5$ と同一）に示すようにラーベス相からの反射も認められ、水素吸蔵特性も 2.6% 程度に留まっているが、これらVの一部をMo元素に置換を行った $\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{60}\text{Mo}_{1.25}\text{V}_{1.25}$ 熱処理合金はほぼBCC型相単相であることが判り、その水

素吸蔵特性も約 2.7 wt% 程度へと改善された。このように、V と Mo 元素（W 元素も同様）を併用して添加することは、添加する高価な V の元素の量を低減でき、かつ Mo 元素（W 元素）元素の添加量も低減でき、これらの添加に伴い BCC 型相の体積比率が増大することで水素吸蔵量も増加することから、安価で且つ高い水素吸蔵能力を有する水素吸蔵合金得るための良好な手法と言える。

【0053】

以上のように、本発明の熱処理を特徴とする前記製造方法を用いることで、従来 BCC 型相が得られないとされていた V, Mo, W などの添加量が極めて少ないほぼ Ti-Cr 2 元系合金に近い範囲で BCC 型が主相として得られ、優れた水素吸放出特性を示すことを立証した。従って、Ti-Cr 2 元系合金、つまりは従来において BCC 型が主相として得られ難く、従って良好な水素吸放出が得られないとされている V, Mo, W などの添加元素を加えない Ti-Cr のみから成る合金においても優れた水素吸蔵特性が得られる可能性があり、次に、この Ti-Cr 2 元系合金の出現相と水素吸放出特性を検討する。

【0054】

図 12 に Ti₄₀Cr₆₀ 合金の溶製試料（鑄造したまま）及び 1673K 熱処理合金（1400℃ 1 時間保持後水冷）の X 線回折図を示す。

【0055】

図 12 の X 線回折図より、BCC 型が主相として得られていることが判る。ついで Ti-Cr 二元系合金で BCC 型単相化という改良を試みるべく合金組成、あるいは熱処理条件の検討を行った。図 13 に Ti_{42.5}Cr_{57.5} 合金の 1673K 熱処理材（1400℃ 1 時間保持後水冷）及び熱処理時間を 2 時間とした Ti₄₁Cr₅₉ の 1673K 熱処理材（1400℃ 2 時間保持後水冷）の X 線回折図を示す。この図より両合金が BCC 型が主相であることが判る。特に前者は図 12 で示した合金と同じ熱処理条件にも関わらず BCC 型単相化が図られ、この結果は特開平 10-12

1180 号公報、特開平 10-158755 号公報、特開平 11-106859 号公報において、Ti-Cr 2 元系合金では BCC 型単相化が困難であると報告している問題を、本発明は合金組成の最適化、あるいは処理時間の適正化等により解決していることが判る。

【0056】

このTi-Cr系の実験結果(図12及び図13参照)よりTi₄₀Cr₆₀合金よりはTi_{42.5}Cr_{57.5}合金すなわちCr(0.130nm)より原子半径の大きなTi(0.147nm)へ置き換えた方がラーベス相形成を抑止しやすいことを示唆している。ラーベス相はAB₂型の組成で表され、A、B両原子の原子半径比(r_A:r_B)は理想的な幾何学的構造をとるためには約1.225:1である。また組成比A:Bは幅を有することも特徴である。しかしTiの原子半径:Crの原子半径は1.13:1と当初から理想的なラーベス相構造を形成するのには不向きであること、今回検討を行っているTi:Cr原子%比は1:1.5程度とBサイトに見かけ上Tiが大量に入った事により更にAサイトとBサイトの原子半径比が縮まったこと等が従来報告されているものとは異なる結果を導き出した原因であると考えられる。

【0057】

この概念を更に発展させればAサイトよりも原子半径が小さく、Bサイトより原子半径の大きな元素で置換を行った場合、Aサイトに置換元素が進入してもラーベス相形成を阻害し、Bサイトを置換しても同様にラーベス相形成を阻害する、即ちBCC型形成を容易とする元素が存在しうると考えられ例えばAl(0.143nm)、Ga(0.141nm)、Ge(0.137nm)あるいはPt(0.139nm)等というCr(0.130nm)より原子半径が大きく、Ti(0.147nm)よりも小さい元素に置換すればBCC型相形成が容易となることが推測される。

【0058】

このように原子半径からTi-Cr二元系合金のBCC型単相化あるいは容易化を行った報告は無く、本発明の新規性の根拠の一つである。図14にTi_{42.5}Cr_{57.5}熱処理合金の水素吸蔵特性を示す。水素吸蔵量は2.6wt%以上を示し、従来報告されているTi-Cr系ラーベス合金などとは異なり、本結果はTi-Cr二元系合金に出現するBCC型相が優れた水素吸蔵特性を示すことを証明している。

【0059】

特開平10-121180号公報、特開平10-158755号公報、特開平11-106859号公報において、Ti-Cr-VやTi-Cr-M(M=Mo, W

)等の3元系に出現するBCC型相を対象としていることに対して、本発明が、Ti-Cr-VやTi-Cr-Mo(W)、Ti-Cr-(V, Mo)合金において、V, Mo, Wなどの添加量が極めて少ないほぼTi-Cr 2元系合金に近い範囲でBCC型单相やBCC型が主相で得られ、優れた水素吸放出特性を示したのは、Ti-Cr 2元系合金のBCC型相が優れた水素吸放出特性を示すことに基因していることを実証している。図15にTi₄₀Cr₆₀及びTi₄₀Cr_{37.5}Al_{2.5}合金の熱処理後のX線回折図を示す。Crの一部をAlに置き換えたことによりほぼBCC型相单相が得られている。

【0060】

この合金はTi-Cr系で示したTi₄₀Cr₆₀合金よりはTi_{42.5}Cr_{57.5}合金すなわちCrより原子半径の大きなTiへ置き換え、A、B両原子の原子半径比($r_A : r_B$)をラーベス相形成を抑制しやすいようにする、と言う概念を更に発展させCr(0.130nm)よりも原子半径が大きくTi(0.147nm)よりも原子半径が小さくA、Bどちらのサイトを置換してもラーベス相形成を抑止し逆にBCC型形成促進し得るAl(0.143nm)を用い実現したものである。同様の効果を示す添加元素として、その原子半径より前述したGa, Ge, Si, Pt, Auなどが挙げられる。

【0061】

この合金組成(成分)も従来の技術と異なり本発明の根元にTi-Cr二元系BCC型合金を基準としたからこそ容易に設計し得た合金である。特願平11-86866号に、2段プラトーもしくは傾斜プラトーを有する体心立方構造型水素吸蔵合金に対して、低温で水素を吸蔵させ、水素放出過程の少なくとも一時期において合金作動温度を高温にすることを特徴とする温度差が水素を有効に利用できることを報告している。その温度差法を前述のV_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}合金に適用した場合の特性を図16に示す。本発明の合金に温度差法を適用することにより、約3.0wt%の水素吸蔵量を示すことがわかる。図4と比較すると、温度差法により約0.2wt%の水素容量の増加が認められ、温度差法は本発明が達成した合金にも有効であることが実証され、その実用性が理解できる。

【0062】

【発明の効果】

本発明は次の効果を奏する。

【0063】

(a) 請求項1の発明によれば、Vの含有量を10at%以下または0とするこ
とで、必要とされる高価なVの量を低減または皆無とすることができ、得られる
水素吸蔵合金を安価なものとすることができる。

【0064】

(b) 請求項2の発明によれば、前記10at%以下のVの含有領域において、
単位重量当りのより高い水素吸蔵量を得ることができる。

【0065】

(c) 請求項3の発明によれば、Mo元素またはW元素の含有量を5at%未満
または0とすることで、得られる合金の重量増加に伴う単位重量当たりの水素吸
蔵量の低下を最小限に抑えるかまたはこれら低下を皆無とすることができ、かつ
、これら合金中に高価なVを含まないことから、安価にて水素吸蔵合金を得るこ
ともできる。

【0066】

(d) 請求項4の発明によれば、前記5at%未満のMo元素および／またはW
元素の含有領域において、単位重量当りのより高い水素吸蔵量を得ることができ
る。

【0067】

(e) 請求項5の発明によれば、高価なVの含有量の一部を、Vと同様にTi
並びにCrと高いBCC型形成能を有するMo元素またはW元素の少なくとも一
方の元素にて置換することで、比較的安価で、且つMo元素またはW元素を含有
することに伴う単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を、比較的軽微なものに留め
ることができることから、これらコストと単位重量当りの水素吸蔵量においてバ

ランスのとれた高い実用性を有する水素吸蔵合金を得ることができる。

【0068】

(f) 請求項6の発明によれば、前記Cr原子半径より大きくTiの原子半径
よりも小さい元素Xを混入することで、C14（ラーベス）構造相の形成が阻害

され、前記 C 1 4 (ラーベス) 構造相に代えて B C C 型構造相の形成温度領域が拡大するようになることから、T i および C r 双方と高い B C C 型形成能を有する V や M o 元素や W 元素の含有量が少なくても、安定的に B C C 型構造相を有する水素吸蔵合金を得ることができる。

【 0 0 6 9 】

(g) 請求項 7 の発明によれば、T i および C r との合金形成能にも優れることから、前記元素 X として好適である。

【 0 0 7 0 】

(h) 請求項 8 の発明によれば、これら元素 T を用いることにより、得られる水素吸蔵合金の水素の吸蔵や放出がなされるプラトー圧を適宜に調整することが可能となる。

【 0 0 7 1 】

(i) 請求項 9 の発明によれば、従来においては困難とされていた T i および C r の 2 元系合金や、V や M o 元素や W 元素の含有量が少ない組成を有する合金においても、B C C 型相を主相とする水素吸蔵合金を得ることが可能となる。

【 0 0 7 2 】

(j) 請求項 1 0 の発明によれば、溶融と凝固とを繰り返し実施することで、合金の均一性が向上し、より高い割合にて B C C 型構造相を得ることができるばかりか、スピノーダル分解組成の発現を極力抑えることもできる。

【 0 0 7 3 】

(k) 請求項 1 1 の発明によれば、熱処理工程の時間が 1 分以下だと十分な B C C 型構造相の形成が得られず、1 0 0 時間以上とすると長時間の加熱に伴い処理コストが上昇してしまうことから、処理コストの上昇を適宜に抑えつつ、良好な B C C 型構造相の形成を得ることができる。

【 0 0 7 4 】

(1) 請求項 1 2 の発明によれば、前記請求項 1 ～ 8 に記載された実用性の高い組成を有する各合金を、安定的に B C C 型構造を主相とした合金とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の水素吸蔵合金の製造方法を示すフロー図である。

【図 2】

Ti-Cr 系二元系の状態図である。

【図 3】

$V_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}$ 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) の X 線回折図である。

【図 4】

$V_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}$ の熱処理合金 (1400℃ 1 時間) の水素吸蔵特性 (40℃) を示すグラフである。

【図 5】

Ti-Cr-V 合金における V 添加量と水素吸蔵特性との関係を示すグラフである。

【図 6】

$Ti_{40}Cr_{57.5}M_{2.5}$ (M=Mo, W) 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) の X 線回折図である。

【図 7】

$Ti_{40}Cr_{57.5}Mo_{2.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) の水素吸蔵特性 (40℃) を示すグラフである。

【図 8】

$Ti_{40}Cr_{57.5}W_{2.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) の水素吸蔵特性 (40℃) を示すグラフである。

【図 9】

Ti-Cr-Mo 合金における Mo 添加量と水素吸蔵特性との関係を示すグラフである。

【図 10】

Ti-Cr-W 合金における W 添加量と水素吸蔵特性との関係を示すグラフである。

【図 11】

$Ti_{37.5}Cr_{60}V_{2.5}$ 及び $Ti_{37.5}Cr_{60}Mo_{1.25}V_{1.25}$ の熱処理合金 (1400

℃ 1 時間) のX線回折図である。

【図 1 2】

$Ti_{40}Cr_{60}$ 溶製合金及び熱処理合金のX線回折図である。

【図 1 3】

$Ti_{42.5}Cr_{57.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) 及び $Ti_{40}Cr_{60}$ 熱処理合金 (1400℃ 2 時間) のX線回折図である。

【図 1 4】

$Ti_{42.5}Cr_{57.5}$ 熱処理合金の水素吸蔵特性 (40℃) を示すグラフである。

【図 1 5】

$Ti_{40}Cr_{57.5}Al_{2.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) のX線回折図である。

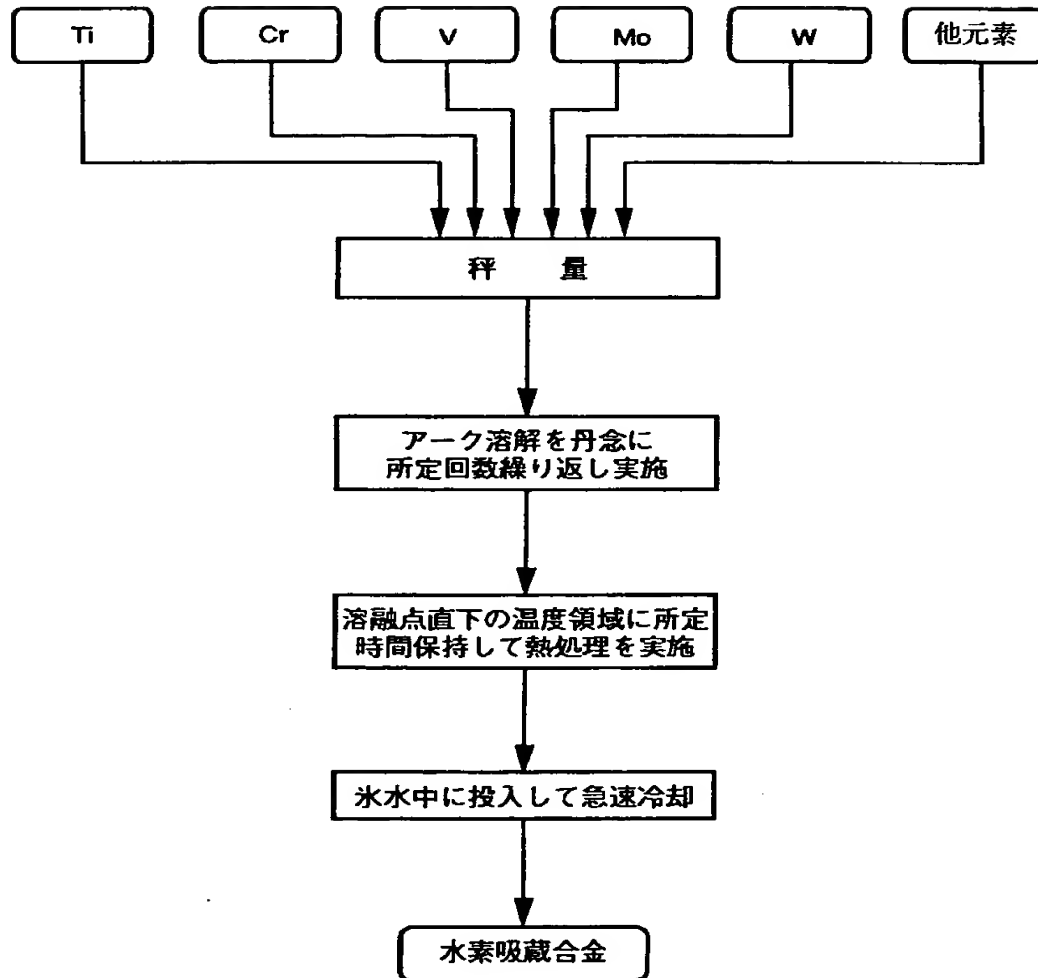
【図 1 6】

$V_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}$ 合金に温度差法適用時の水素吸蔵特性 (放出曲線) (40℃) (第5サイクル) を示すグラフである。

【符号の説明】

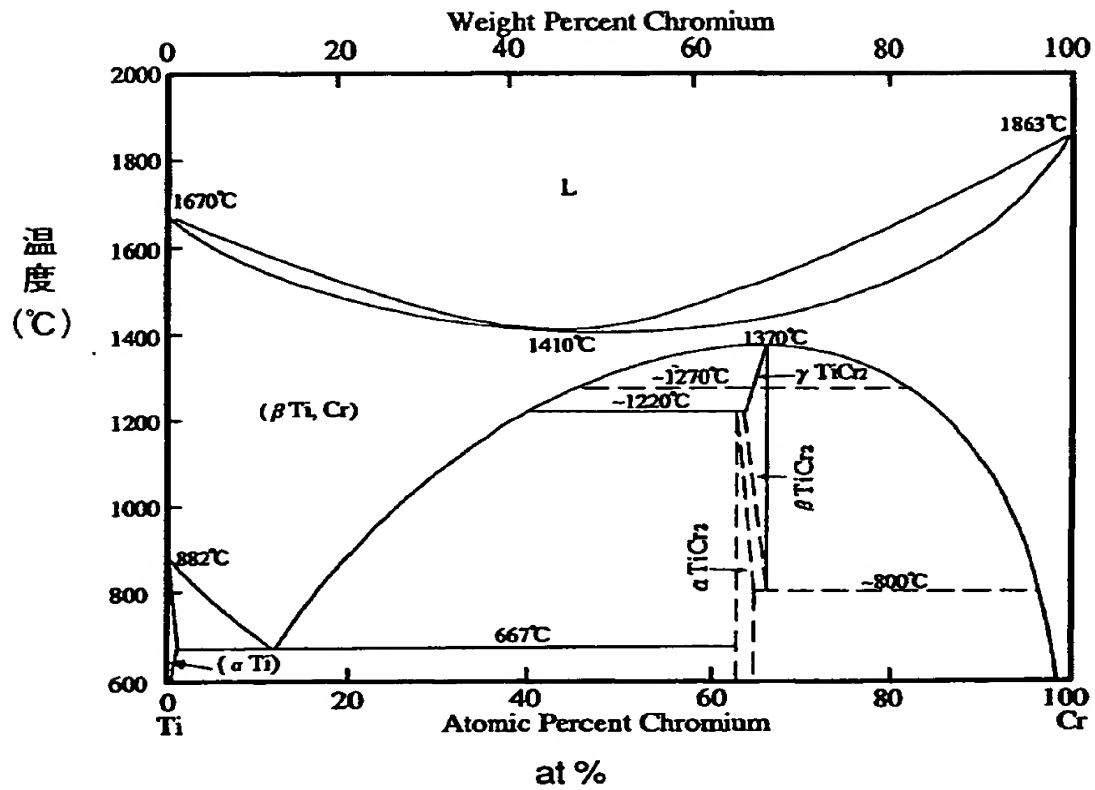
【書類名】 図面

【図 1】

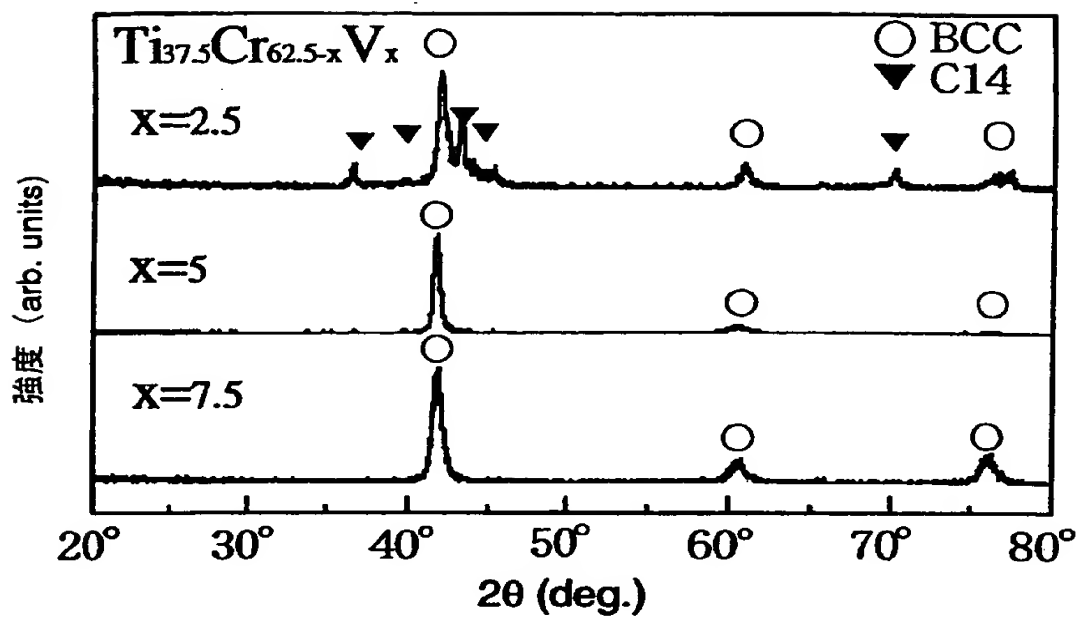


【図 2】

Ti—Cr 2 元系状態図

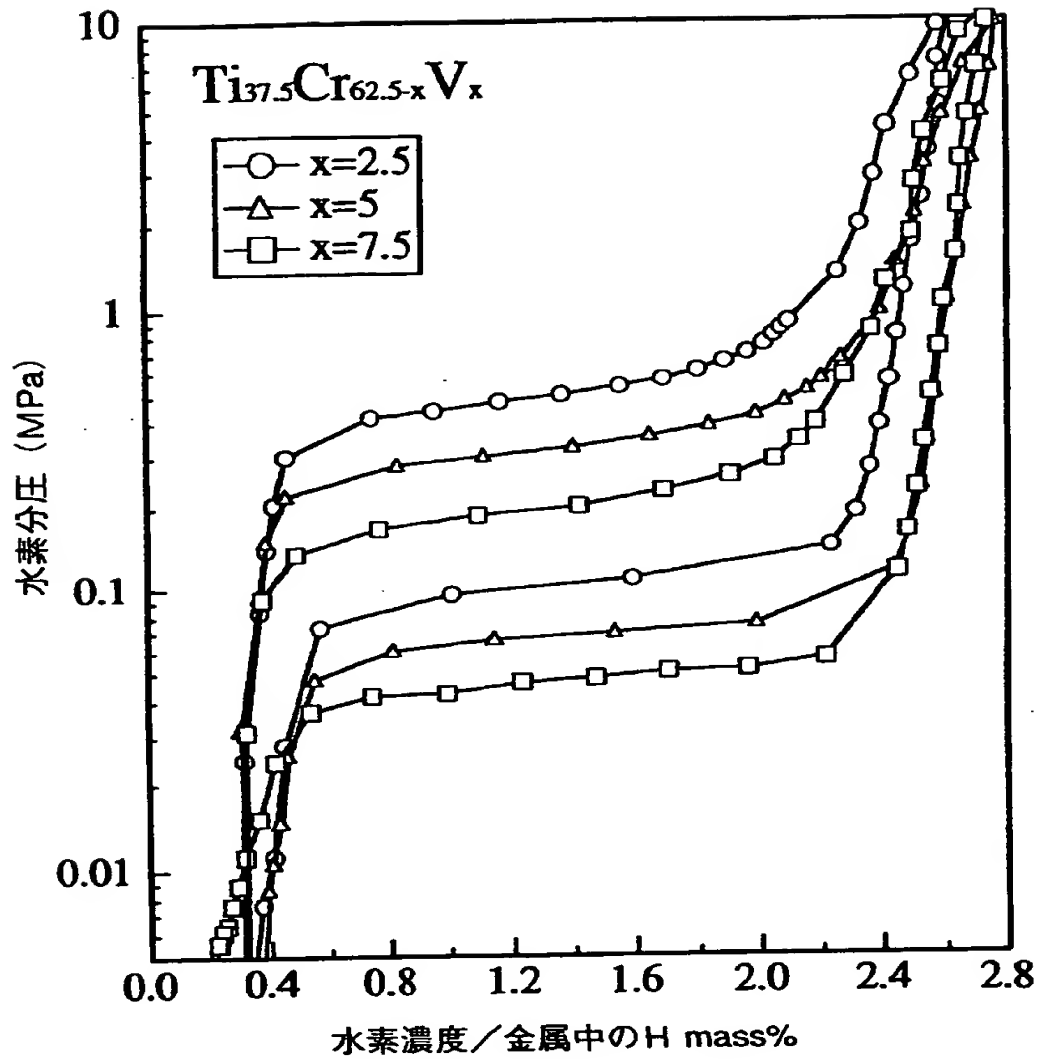


【図 3】



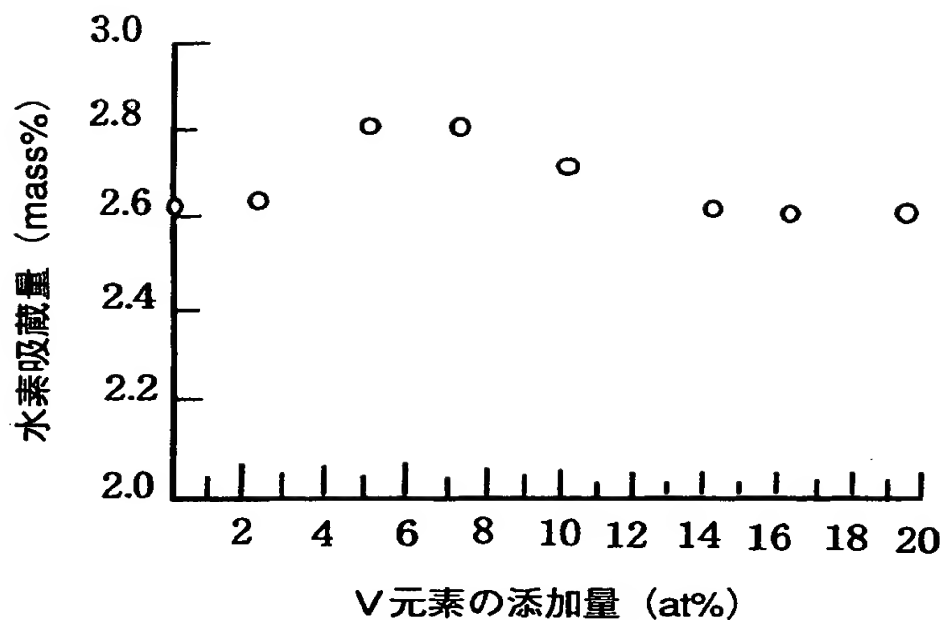
$\text{V}_x\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{62.5-x}$ 熱処理合金 (1400°C 1 時間) の X 線回折図

【図4】

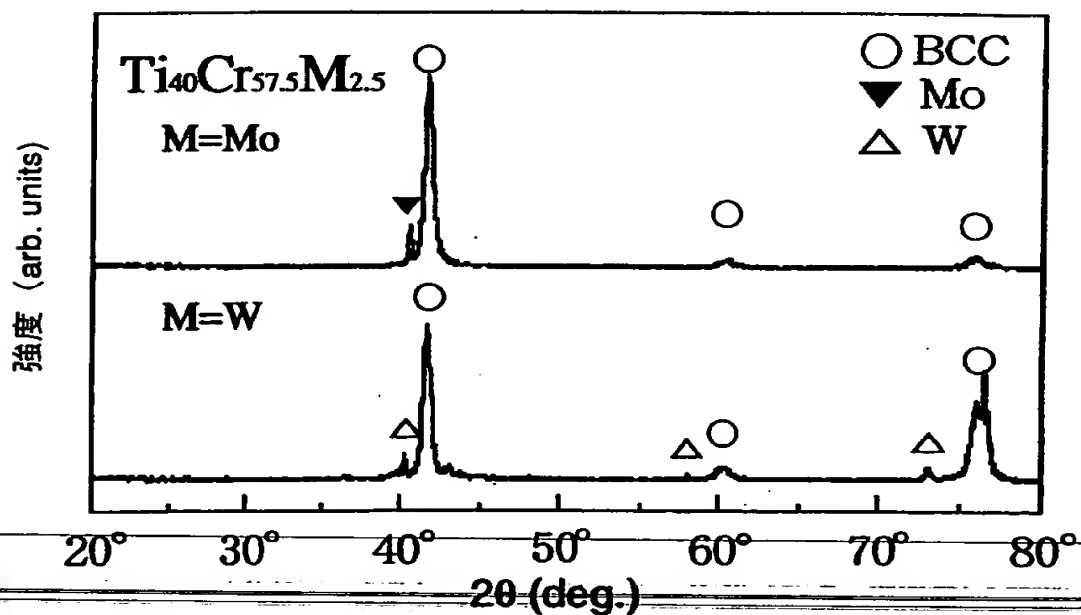


$\text{V}_x\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{62.5-x}$ の熱処理合金 (1400℃ 1時間)
 の水素吸蔵特性 (40℃)

【図 5】

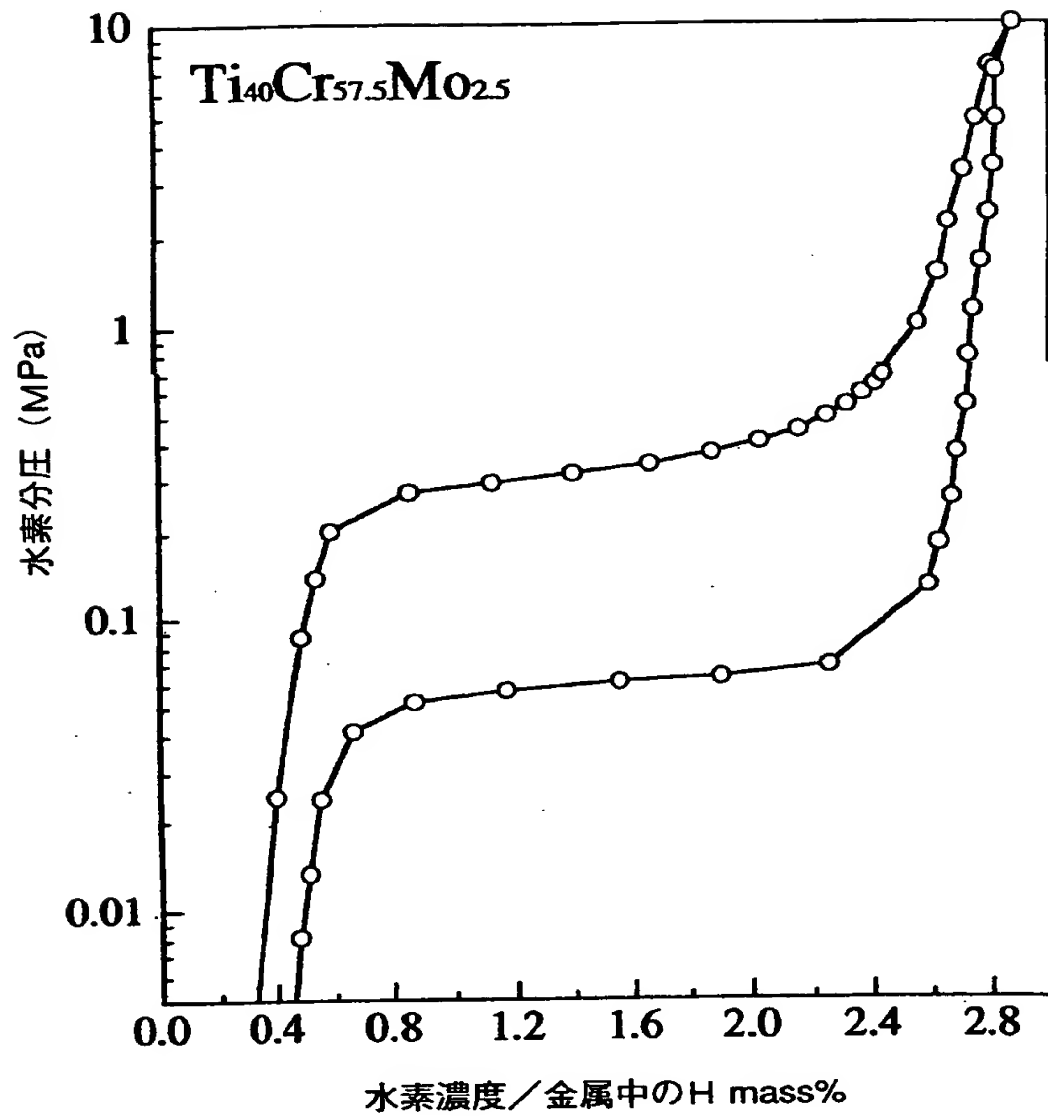


【図 6】



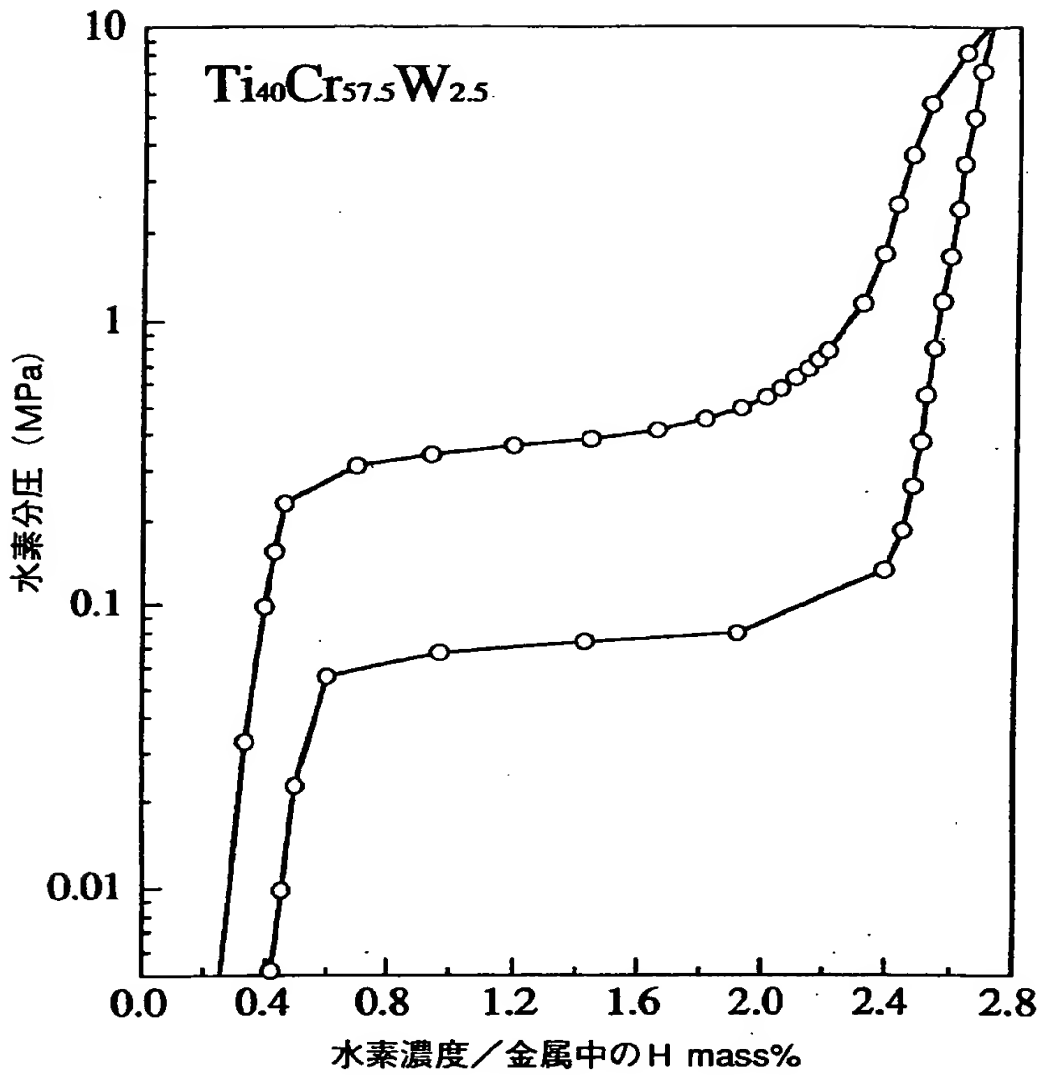
Ti₄₀Cr_{57.5}M_{2.5} 熱処理合金 (1400℃ 1時間) のX線回折図

【図 7】



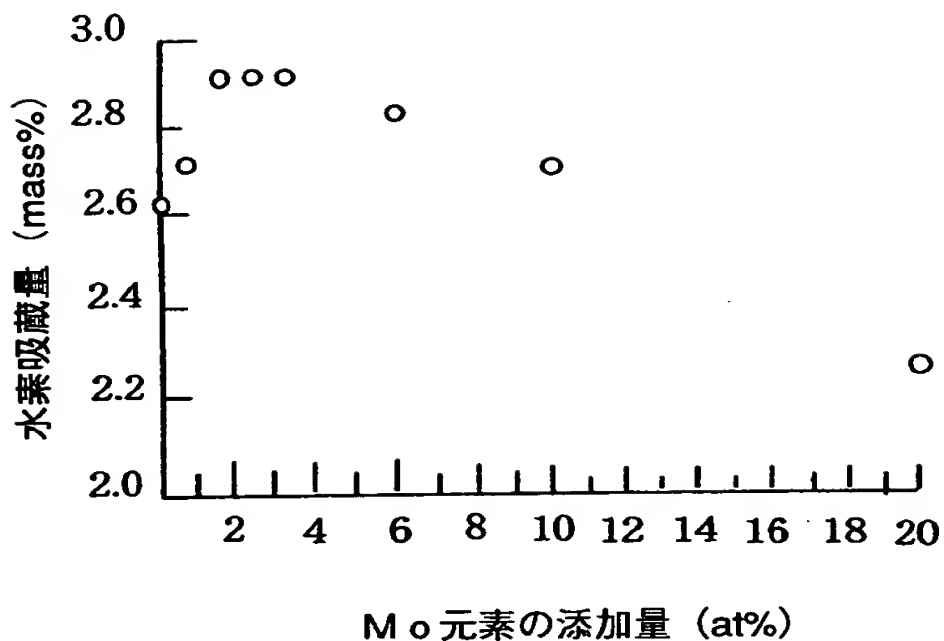
$\text{Ti}_{40}\text{Cr}_{57.5}\text{Mo}_{2.5}$ 熱処理合金 (1400°C 1時間)
の水素吸蔵特性 (40°C)

【図8】

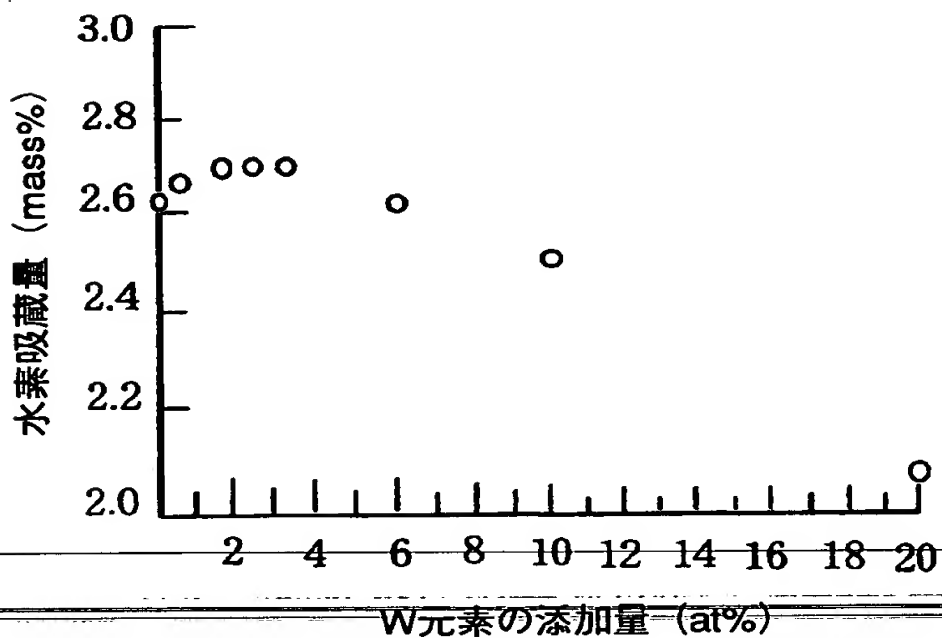


Ti₄₀Cr_{57.5}W_{2.5} 熱処理合金 (1400℃ 1時間)
の水素吸蔵特性 (400℃)

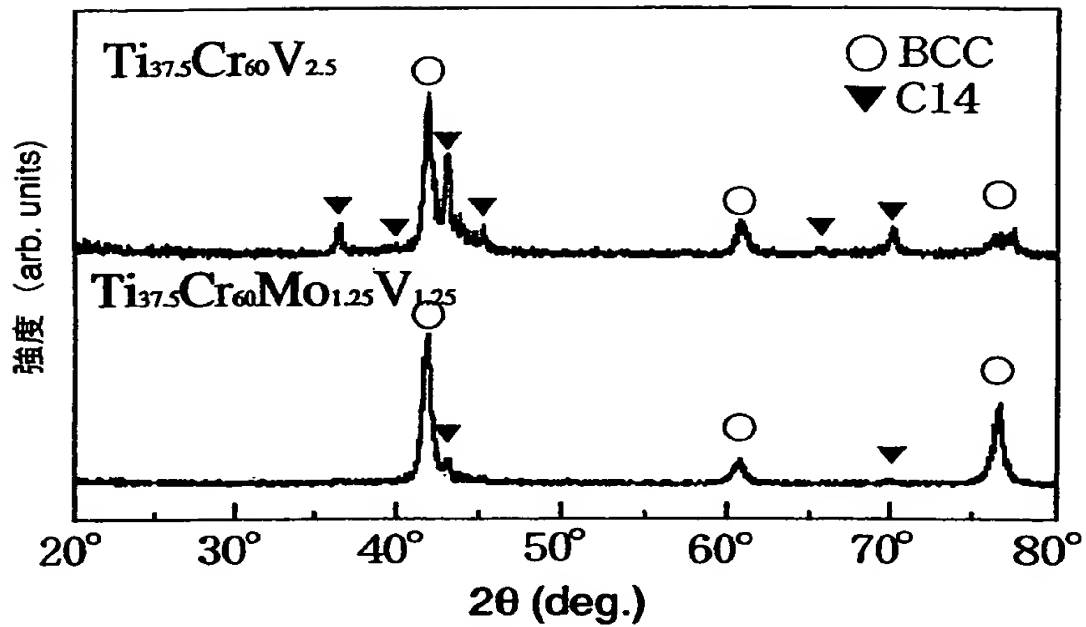
【図9】



【図10】

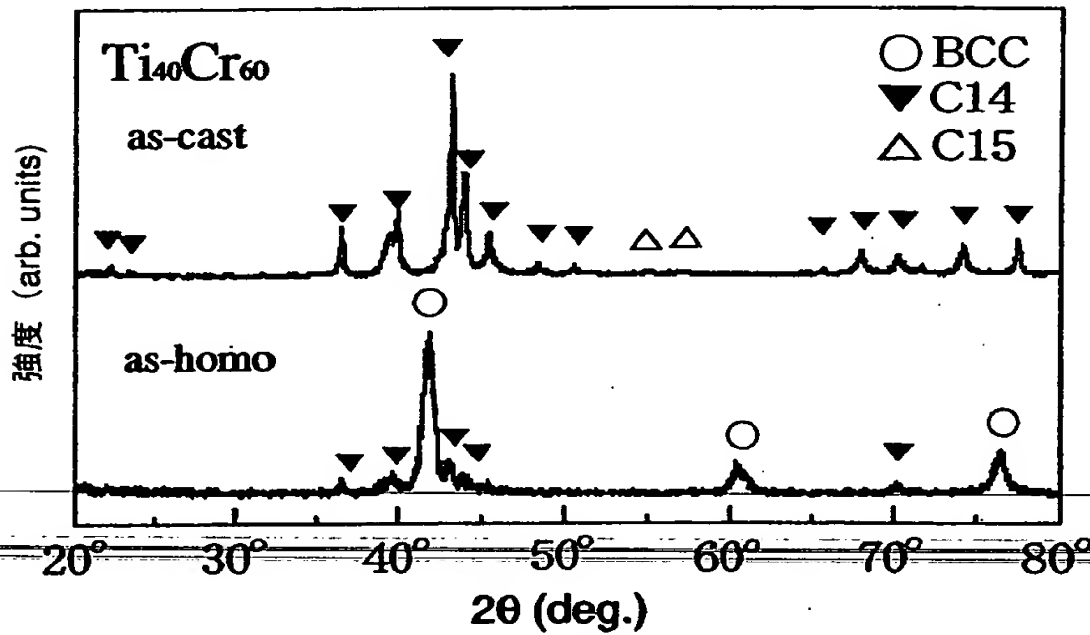


【図 1 1】



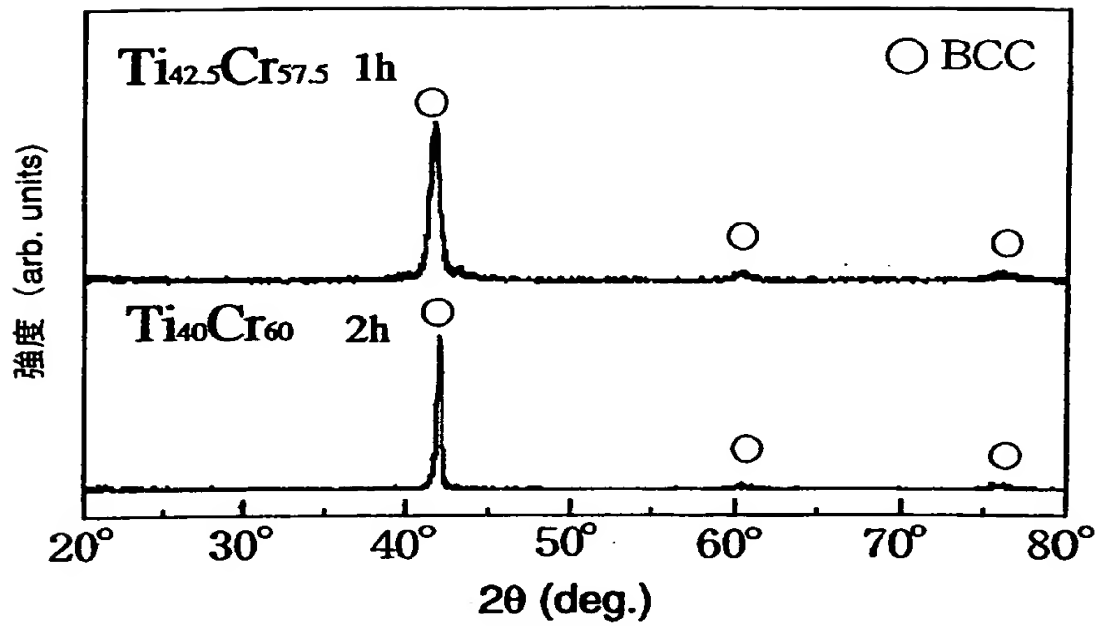
$\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{60}\text{V}_{2.5}$ 及び $\text{Ti}_{37.5}\text{Cr}_{60}\text{Mo}_{1.25}\text{V}_{1.25}$ の熱処理合金 (1400℃ 1 時間) のX線回折図

【図 1 2】



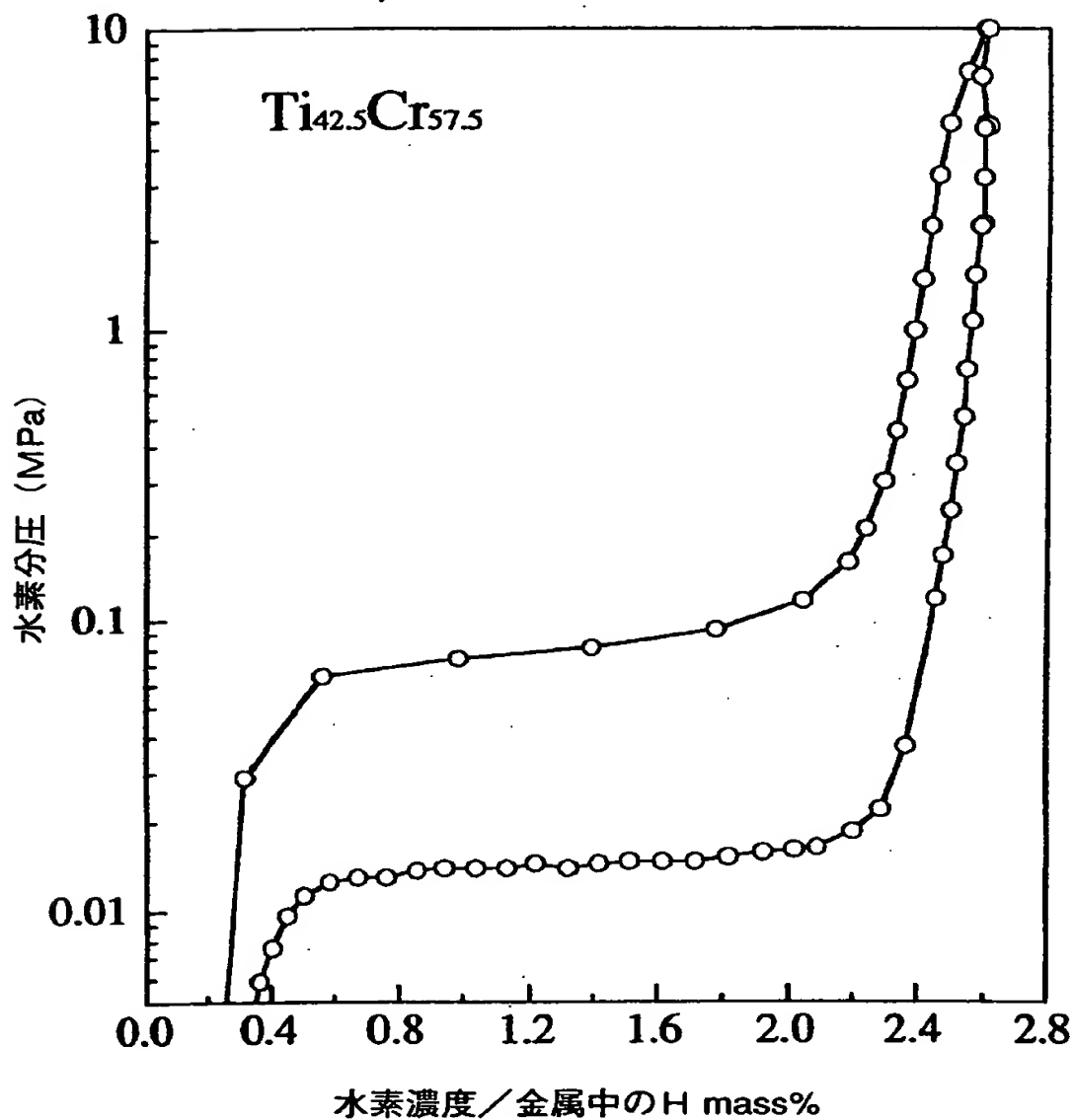
$\text{Ti}_{40}\text{Cr}_{60}$ 溶製合金及び熱処理合金のX線回折図

【図 13】



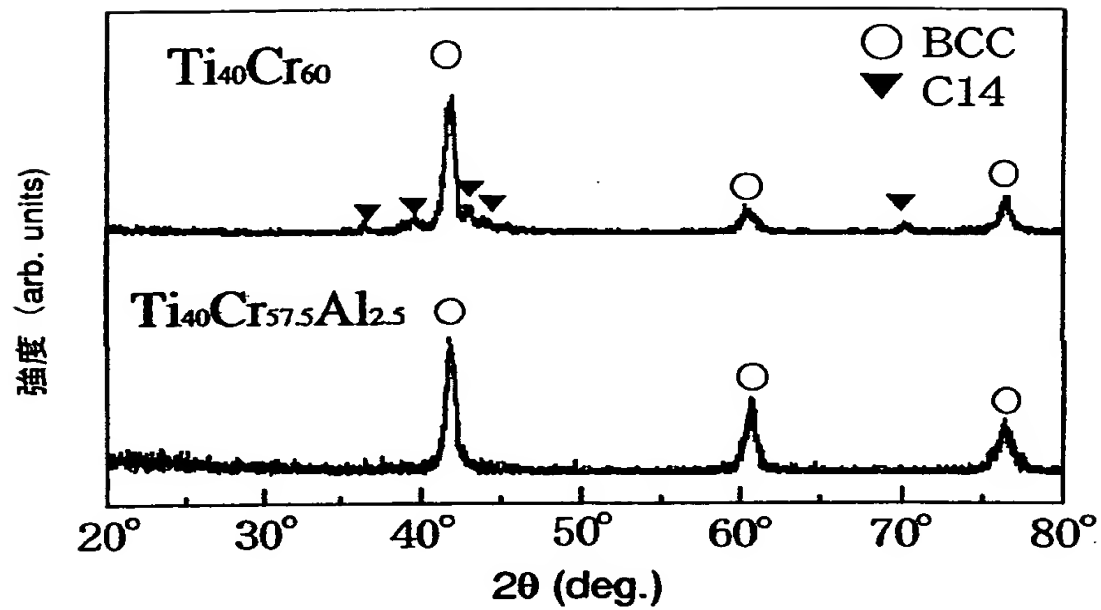
$\text{Ti}_{42.5}\text{Cr}_{57.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) 及び
 $\text{Ti}_{40}\text{Cr}_{60}$ 熱処理合金 (1400℃ 2 時間) のX線回折図

【図 1 4】



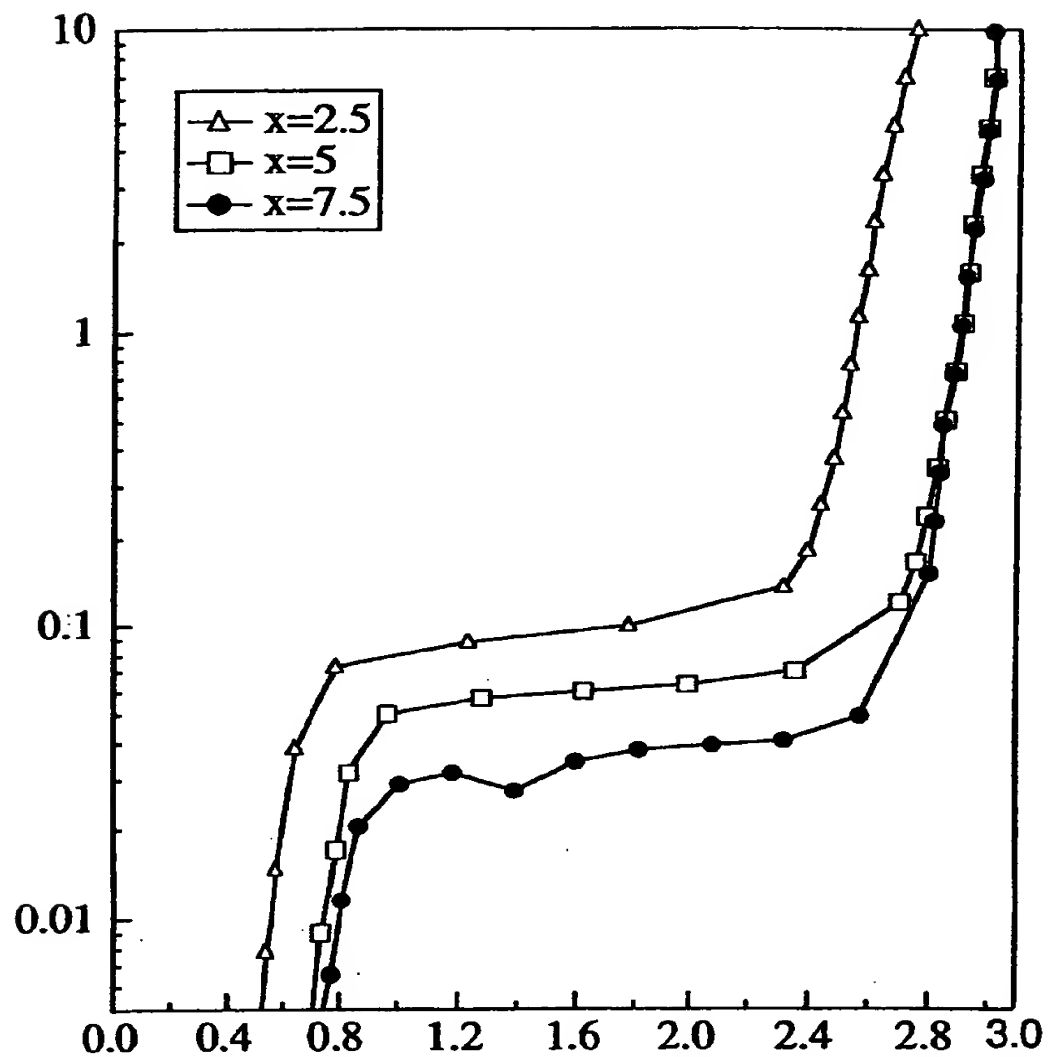
$\text{Ti}_{42.5}\text{Cr}_{57.5}$ 熱処理合金の水素吸蔵特性 (40℃)

【図 15】



$\text{Ti}_{40}\text{Cr}_{57.5}\text{Al}_{2.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1 時間) の X 線回折図

【図 1 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高価なV元素や、単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を招くMo元素やW元素の含有量を皆無または極力少なくしてもBCC型を主相とする合金を得られるようにする。

【解決手段】 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金の製造方法であって、所定の元素比率とされた合金を溶融して均一化する溶融工程と、該均一化された合金をその合金の溶融点直下領域の温度において所定時間保持する熱処理工程と、該熱処理後の合金を急冷する急冷工程、から構成する。

【選択図】 図 1

認定 - 付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第359899号
受付番号	59901235634
書類名	特許願
担当官	仲村 百合子 1730
作成日	平成12年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年12月17日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [899000035]

1. 変更年月日 1999年 9月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468番地

氏 名 株式会社 東北テクノアーチ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [593226906]

1. 変更年月日 1993年11月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 宮城県仙台市太白区八木山南3丁目9-6
氏 名 岡田 益男

THIS PAGE BLANK (USPTO)